

XP 002012366

1/1 - (C) WPI / DERWENT
AN - 89-066914 09!
AP - JP870177088 870717
PR - JP870177088 870717
TI - Deodorising material with durable effect - comprises
aq. cyclodextrin soln. supported by porous material of
silicon di:oxide micro:porous beads or nonwoven fabric
it - MATERIAL DURABLE EFFECT DEODORISE COMPRISE AQUEOUS
CYCLODEXTRIN SOLUTION SUPPORT POROUS MATERIAL SILICON
DI OXIDE POROUS BEAD NONWOVEN FABRIC MICRO
PA - (NIOD) NIPPON OIL SEAL IND
PN - JP1020849 A 890124 DW8909
ORD - 1989-01-24
IC - A61L9/00
FS - CPI
DC - A97 D22 F07 P34
AB - J01020849 The deodorising material consists of aq.
cyclodextrin soln. supported by porous material. The
porous material is composed of SiO₂ microporous beads
or nonwoven fabric. The porous material opt. includes
cyclodextrin soln. and other liq. deodorants. In
another form, the material consists of a mixt. of a
porous material supporting the cyclodextrin soln. and
another porous material supporting other liq.
deodorants.
- The cyclodextrin conc. of the soln. is pref. 0.5-23
wt.%. A combined use of water-absorbing substance, such
as glycerol, is desirable to control the evapn. of the
water. Available liq. deodorants include carboxy
phthalocyanine metal complexes, FeSO₄, and betain type
amphoteric surfactants.
- USE/ADVANTAGE - The material has easy handling and an
enhanced durable deodorising effect. It is effective
even against the stimulating tar odour of cigarettes.
The supported form allows easy prepn. of deodorants
effective for combined bad smells. The cyclodextrin
soln. removes the light acidic odour of the liq.
deodorants themselves. (6pp Dwg.No. 0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-20849

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月24日

A 61 L 9/00

C-6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 消臭材料

⑮ 特 願 昭62-177088

⑯ 出 願 昭62(1987)7月17日

⑰ 発 明 者 松 川 矩 具 神奈川県横浜市泉区和泉町3767-12

⑱ 発 明 者 工 藤 雄 二 神奈川県藤沢市鶴沼神明5-12-25 関根アパート6号

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

消臭材料

2 特許請求の範囲

1. サイクロデキストリン水溶液を多孔質体に担持せしめた消臭材料。

2. 多孔質体がSiO₂系マイクロポーラスビーズである特許請求の範囲第1項記載の消臭材料。

3. 多孔質体が不織布である特許請求の範囲第1項記載の消臭材料。

4. サイクロデキストリン水溶液および他の液状消臭剤を担持させた多孔質体よりなる消臭材料。

5. サイクロデキストリン水溶液および他の液状消臭剤の混合物を多孔質体に担持させた特許請求の範囲第4項記載の消臭材料。

6. サイクロデキストリン水溶液を担持させた多孔質体および他の液状消臭剤を担持させた多孔質体の混合物よりなる特許請求の範囲第4項記載の消臭材料。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、消臭材料に関する。更に詳しくは、サイクロデキストリンを消臭剤とする消臭材料に関する。

(従来の技術)

サイクロデキストリンは、でん粉に酵素(サイクロデキストリングルカノトランスフェラーゼ)を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、ぶどう糖が6個環状に結合した α -サイクロデキストリン、7個の β -サイクロデキストリン、8個の γ -サイクロデキストリンがそれぞれ知られている。

このように、サイクロデキストリンはぶどう糖分子が6~8個輪になって結合している物質で、ドーナツ状の構造をしており、ドーナツ構造の輪の外側は親水性、内側は親油性であるために、きわめて特異な性質を示している。特に、包接性(各種の分子を空洞内に包み込む性質)を有することが特徴で、悪臭物質を無臭化する作用なども有している。

具体的には、白魚、いかななどの生鮮加工品、塩

干水産加工品、練製品原料の青味魚肉、各種畜肉などの特異臭の除去乃至軽減、あるいはトリメチルアミンの除臭などに有効であることが、「工粉科学」第33巻第2号第152～161頁(1986)などに述べられている。

サイクロデキストリンは、上記の如き各種の製品や原料に水溶液とした状態でふりかけたり、洗ったり、または練り込んだりして用いられているが、消臭目的で用いられる場合には、その取扱性、持続性などの点での難点がみられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで本発明者らは、サイクロデキストリン水溶液の消臭作用の有効性を持続的に発揮させ、しかもその取扱性を改善することを検討した結果、この水溶液を多孔質体に担持させた形で用いることにより、かかる課題が効果的に解決されることを見出した。

〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は消臭材料に係り、この消臭材料は、サイクロデキストリン水溶液を多孔質体に

担持せしめてなる。

サイクロデキストリンとしては、水に溶け易い α -体を主成分とし、 β -体、 γ -体、その他のデキストリンを含む顆粒品を始め、 α -体、 β -体、 γ -体のみの混合物、各種単体サイクロデキストリンの結晶品などの市販品を、そのまま約0.5～23重量%の濃度の水溶液として用いることができる。

サイクロデキストリン水溶液を担持させる多孔質体としては、 SiO_2 系マイクロポーラスビーズが好んで用いられるが、これ以外にも不織布、紙、更にはポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフッ化ビニリデン、酢酸セルローズなどの有機質多孔質体、焼結金属、酸化アルミニウムフィルターなどの無機質多孔質体などが用いられる。

これらの多孔質体中好んで用いられる SiO_2 系マイクロポーラスビーズとしては、細孔の平均孔径が約20～210Å、細孔容積が0.2～2.2cc/g、平均粒径が約5 μ m～5mmのものが一般に用いられ、市

販品である富士デヴィソン化学製マイクロビーズシリカゲル3A、4B、5Dまたは同社製のサイロイド63-978などがそのまま用いられる。

SiO_2 系マイクロポーラスビーズへのサイクロデキストリン水溶液の担持は、一般に水溶液中にマイクロポーラスビーズを浸漬する含浸法によって行われ、その含浸量はマイクロポーラスビーズの細孔容積に対し約5～95%である。

この際、サイクロデキストリン水溶液100重量部当たり約5～100重量部の吸水性物質、例えばグリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、でん粉、塩化カルシウム、塩化リチウムなどを水溶液中加入、水分の蒸発などを抑制し、消臭剤を液状状態を保ったまま多孔質体に保持させ、その消臭効果を持続的に発揮させるようにすると、更に一層効果的である。

サイクロデキストリン水溶液を担持させた多孔質体よりなる消臭材料は、例えばタバコやに臭の消臭に有効である。

近年タバコ喫煙に伴う医学上の害が解明され、非喫煙者が次第に増加しつつある。それに伴って、嫌煙やに臭を嫌う者が増え、愛煙家にとっても非喫煙者に対する配慮が一段と必要になっている。

従来から、喫煙環境の改善法として、液状またはゲル化した植物抽出液を容器に入れ、そこから発散する成分で車内や室内のタバコ臭を消す方法が知られ、それ用の消臭剤も市販されているが、その効果は必ずしも十分なものとはいえない。

また、灰皿に入れられたタバコの吸い殻から発生するやに臭には、愛煙家自身でも嫌悪感をもよおす程であり、そのため蓋付き、水入れ、砂入れなどの灰皿が用いられているが、いずれもその対策としてははなはだ不十分なものであり、最近用いられている室内空気清浄器にしても、タバコの煙の除去には有効ではあっても、やに臭の除去には殆んど効果がない。

このように、喫煙に伴う弊害の内、煙の除去にはある程度有効な対策がみられるものの、それ以上に不快なやに臭の除去には殆んど手が付けられ

ないのが現状である。

ところで、サイクロデキストリン(太洋漁業製品デキシパール K-100)の15重量%水溶液を用い、やに取りパイプで築めたタール状のタバコのやについて、その溶解性および溶解液のやに臭を調べると次の表1に示されるような結果が得られた。なお、この表1には、他の物質を用いた場合の結果も併記されている。

表1

物 質	溶解性	溶解液のやに臭
サイクロデキストリン水溶液	殆んど溶解	殆んどなし
水	一部溶解	弱いやに臭あり
エタノール	溶解	やに臭強し
グリセリン	殆んど溶解	弱いやに臭あり
硫酸第1鉄系液状消臭剤(15%)	一部溶解	弱いやに臭あり
カルボキシフタロシアンニン鉄錯体のアルカリ水溶液(5%)	一部溶解	弱いやに臭あり

以上の結果から、本発明で用いられるサイクロデキストリン水溶液がタバコのやに臭の消臭に一番有効なことが分る。また、グリセリンは、それ

自身かかる消臭目的をある程度迄達成させ、更にこれは吸水性物質であり、サイクロデキストリン水溶液の水分保持効果をも高める働きをなすので、この水溶液中にその一成分として併用することも好ましい。

このように、多孔質体として SiO_2 系マイクロポラスビーズを用いた場合には灰皿用などに、また不織布を用いた場合には空気清浄器のエアフィルターなどとして、タバコやに臭の消臭に有効に用いることができる。

灰皿用に用いる場合には、この消臭材料を好ましくは砂、金属粉、ガラス短繊維、金属短繊維などの不燃性粒子状増量材と混合して用い、この混合粒状物中にタバコの火の付いている部分を埋め込むことにより、直ぐに火を消すことができるばかりではなく、吸い殻から発生するやに臭を効果的に消臭させることができる。この際、灰皿底部に適当なメッシュの金網を設置しておくことにより、粒状の消臭材料とタバコの吸い殻や灰との分離性を高めることもできる。

サイクロデキストリン水溶液を多孔質体に担持させた消臭材料は、タバコやに臭ばかりではなく、アンモニアの消臭などにも有効に用いられるが、他の液状消臭剤を担持させた多孔質体と混合して用いると、その有効性は更に一段と高められる。

混合して使用する利点としては、サイクロデキストリンによる消臭効果および他の液状消臭剤による消臭効果という消臭効果だけではなく、微臭ではあるが、液状消臭剤自体が有する臭の除去、更には液状消臭剤が悪臭物質を吸収するに従って劣化し、その結果生ずる微臭ではあるが放臭される酸臭の除去に、サイクロデキストリンの併用効果を見ることが出来る。

他の液状消臭剤を担持させた多孔質体と混合して用いる態様としては、サイクロデキストリン水溶液および他の液状消臭剤の混合物を多孔質体に担持させて用いる方法、サイクロデキストリン水溶液を担持させた多孔質体および他の液状消臭剤を担持させた多孔質体の混合物として用いる方法がある。

前者の場合には、サイクロデキストリンと他の消臭剤とが反応し、それらの各消臭効果を減ずることがないように組合せで用いることが必要であり、また後者の場合には、それぞれ別個の担持操作を必要とするものの、サイクロデキストリンと他の消臭剤とが反応するような組合せの場合にそれを避けることができ、更に消臭目的に応じてそれに対する有効成分を任意の割合で混合して用いることができるという利点が見られる。

他の液状消臭剤としては、硫化水素、アンモニアなどに対して著しい吸収性能を示すカルボキシフタロシアンニン系金属錯体、例えば4,4',4'',4'''-テトラカルボキシフタロシアンニン金属錯体、4,5,4',5',4'',5'''-オクタカルボキシフタロシアンニン金属錯体などを当量の水酸化ナトリウムと共に溶解させた水溶液、アンモニアに対して著しい吸着能力を示す硫酸第1鉄系液状消臭剤(ミヤキ製品ケスカ)、ペタイン型両性界面活性剤(ジョリーブ製品ジョリーブA-1)、天然植物からの抽出植物油(リリース科学工業製品パンシル)、樹木からの

抽出植物油(コロノエ製品スーパークリーンWX-10)、次の各一般式で表わされる化合物を同時に含有する液状消臭剤(アイコー製品エポリオンS)

$$RCOON$$

$$HOR'-R'(OH)-NH_2$$

$$3RN^+(\cdots X^-)CH_2COO^- \cdots M^+$$

R: アルキル基 R': アルキレン基

N: Na, K X: ハロゲン

などの市販品、あるいは本出願人によって先に提案されているアミノ酸型またはベタイン型両性界面活性剤、ソルビタン系非イオン界面活性剤およびノナノール(ノニルアルコール)を含有する液状消臭剤(特願昭61-283933号)など任意のものを使用し得る。

上記本出願人によって提案された液状消臭剤は、タバコのやに臭の消臭などに有効に用いられるが、この液状消臭剤において、アミノ酸型両性界面活性剤としては、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム塩、ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム

塩などが用いられる。

ベタイン型両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが用いられる。

ソルビタン系非イオン界面活性剤としては、ソルビタンラウリン酸モノエステル、ソルビタンパルミチン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸トリエステル、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ソルビタンオレイン酸トリエステルおよびこれらにエチレンオキシドを付加したものなどが用いられる。

その他の界面活性剤として、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤などを併用してもよい。

本発明に係る消臭材料は、d-リモネン(レモン様香気)、リナロール(ユリ様香気)、β-メントール(ハッカ様香気)、シトラール(レモン様香気)、ジャスモン(ジャスミン様香気)などの香料をSiO₂系マイクロポーラスビーズにその細孔容積に対し

約0.01~10%の量で担持させたもの(芳香材)を混合して用いることもできる。

これらの消臭剤担持消臭材料には、前記タバコやに消臭の場合には述べた如く、砂、金属粉、ガラス短繊維、金属短繊維などの不燃性粒子状増量材を混合して用いることもできる。

次に、消臭材料、芳香材および増量材の配合割合(重量%)の若干の例を下記表2に記載する。

表2

配合	I	II	III	IV
消臭材料	100	50~99	20~70	20~50
芳香材	0	50~1	0	1~20
増量材	0	0	80~30	70~30

(発明の効果)

悪臭物質に対する消臭効果を有するサイクロデキストリンの水溶液を多孔質体に担持させることにより、その取扱性を改善しながら、消臭効果を持続的に高めることができた。

特に、喫煙時にみられるタバコの煙以上に刺激的な臭いを有するやに臭の脱臭については、従来

殆んど考慮されていなかったが、サイクロデキストリン水溶液を多孔質体に担持させたものを消臭材料として用いることにより、やに臭の効果的な消臭が達成された。

更に、サイクロデキストリン水溶液と他の液状消臭剤とを、多孔質体に担持させた形で併用することにより、複合悪臭物質に対する同時消臭を可能としただけでなく、液状消臭剤自体の微臭あるいは消臭に伴って発生するわずかな酸臭の除去などにサイクロデキストリン水溶液の併用効果を確認することができる。

(実施例)

次に実施例について、本発明に係る消臭材料の使用態様および効果を説明する。

実施例1

前記表1に記載されたエタノール以外の各物質を、SiO₂系マイクロポーラスビーズ(富士デヴィソン化学製品マイクロポーラスシリカゲル5D; 細孔の平均孔径150Å、細孔容積1.1ml/g)の細孔容積に対し約90%となる量で含浸させ、含浸ビーズ

消臭材料30gを底部直径100mmの灰皿中に入れ、次のような試験を行なった。

(1)マイルドセブンを口元3cmの部分迄吸い、火の付いた部分を含浸ビーズ中に埋めると、いずれの場合にも約7~10秒で火が消えた。

(2)喫煙パイプでマイルドセブン10本を喫煙し、やにの付着した部分がかくれる迄含浸ビーズ中に埋めると、本発明に係る消臭材料では全くやに臭が感じられないが、グリセリンまたは硫酸第1鉄系液状消臭剤をそれぞれ担持させた含浸ビーズでは弱いやに臭が感ぜられ、水またはカルボキシフタロシアニン鉄錯体系消臭剤をそれぞれ担持させた含浸ビーズでは強いやに臭が感じられた。

実施例2

濃度15%のサイクロデキストリン水溶液中にポリエステル系不織布(金井重要工業製品トラペロンエアフィルターHF180)を浸漬し、不織布中の気泡を取り除くため数回不織布を圧縮した後水切りを行ない、室温で乾燥させた。

このようにして得られたフィルター状消臭材料

54mm)の底部にそれぞれ敷いた後、

(イ)上記消臭材料を10g

(ロ)マイクロポーラスビーズ5g

(ハ)15%サイクロデキストリン水溶液を5g

それぞれにふりかけ、直ちに検口栓付真空デシケータ(口径21mm)中に入れ、蓋および栓をした。

1時間経過後、栓口よりのアンモニア濃度を測定したところ、(イ)については1ppm以下の濃度でアンモニア臭がかすかに認められる程度であり、(ロ)は10ppm以上の濃度で強いアンモニア臭を示し、また(ハ)は10ppm以上の濃度ではあったがアンモニア臭は強くなかった。

この結果から、サイクロデキストリン水溶液はアンモニア臭の軽減作用があり、これをマイクロポーラスビーズに担持させると、その軽減効果が非常に増大されることが分る。

実施例4

(a)20%サイクロデキストリン水溶液1部(重量、以下同じ)と硫酸第1鉄系消臭剤(ミヤキ製品ケスカ)1部との混合物を、マイクロポーラスビーズ50

をガラス管の一端部側に取り付け、他端部側からタバコ5本から発生した煙をエアーポンプを用いて送り込み、前記フィルター部を通過させた。このフィルターをはずし、直ちに官能試験をするとタバコのやに臭はかなり弱く感ぜられ、それをポリ袋にいれて一昼夜放置すると、官能試験でもはやに臭が感じられなくなった。

対照として、サイクロデキストリン水溶液を担持させない不織布フィルターについて同様の消臭試験を行なうと、はずした直後のフィルターには強烈なやに臭が感ぜられ、それをポリ袋中に保管した場合には1週間経過後にもやに臭は減少しなかった。

実施例3

サイクロデキストリン(デキシパールR-100)の15重量%水溶液100gを、SiO₂系マイクロポーラスビーズ(マイクロポーラスビーズ5D)に含浸させて、重量200gの消臭材料を調製した。

5.6%アンモニア水3gを滴下し、含浸させた口紙を3枚用意し、3個のシャーレ(高さ13.5mm、内径

2部)に担持させた消臭材料2gをテフロン製バッグに入れ、28000ppmのアンモニアガスを吸収させる

(b)上記(a)において、硫酸第1鉄系消臭剤の代りに、ペタイン型両性界面活性剤系消臭剤(ジョリーブ製品ジョリーブA-1)を用い、1000ppmのアンモニアガスを吸収させる

(c)上記(a)において、硫酸第1鉄系消臭剤の代りに、混合界面活性剤系消臭剤(アイコー製品エポリオンS)を用い、9000ppmの硫化水素ガスを吸収させる

以上の吸収を2時間行なった後テフロン製バッグより各消臭材料を取り出し、これを100ml三角フラスコに入れ、その口部に鼻をつけて判定したが、40代、30代、20代の各男性のいずれもが、各試料について殆んど臭が感ぜられないという判定結果を示した。

実施例5

(d)10%サイクロデキストリン水溶液の1部をマイクロポーラスビーズ5Dの1部に担持させたもの
(e)ケスカ1部をマイクロポーラスビーズ5Dの

1部に担持させたもの

(f) ジョリーブA-1の1部をマイクロポーラスビーズ50の1部に担持させたもの

(g) エボリオンSの1部をマイクロポーラスビーズの1部に担持させたもの

これらの各消臭材料をいずれも1g用いて、実施例4と同様の悪臭ガス吸収試験を行ない、次の表に示されるような結果を得た。

表 3

No	消臭材料	悪臭ガス	臭
1	(d) + (e)	29000ppmNH ₃	殆んどなし
2	(e)	"	乳酸臭、酢酸臭
3	(d) + (f)	8000ppmNH ₃	殆んどなし
4	(f)	"	酸臭
5	(d) + (g)	8500ppmH ₂ S	殆んどなし
6	(g)	"	酸臭

代理人

井理士 吉 田 俊 夫